

POLYPROPYLENE RESIN COMPOSITION EXCELLENT IN CLARITY AND FLEXIBILITY

Publication number: JP5163394
Publication date: 1993-06-29
Inventor: SUGIHARA EIICHI; SUEHIRO KEIGO; KIMURA SHIGERU
Applicant: MITSUI TOATSU CHEMICALS
Classification:
- **International:** *C08L23/10; C08L53/02; C08L23/00; C08L53/00; (IPC1-7): C08L23/10; C08L53/02*
- **European:**
Application number: JP19910328473 19911212
Priority number(s): JP19910328473 19911212

[Report a data error here](#)

Abstract of JP5163394

PURPOSE:To improve clarity flexibility, chemical resistance, and impact strength by compounding a syndiotactic PP with a specific block copolymer. **CONSTITUTION:**5-70wt.% syndiotactic PP having a racemic pentad fraction of 60% or higher and a melt index of 0.1-100g/10min is melt mixed with 95-30wt.% block copolymer having an arom. monomer-based unit content of 10-40wt.% and consisting of arom. vinyl polymer blocks and hydrogenated conjugated diene polymer blocks.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-163394

(43) 公開日 平成 5 年 (1993) 6 月 29 日

| (51) Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|----------|-----|--------|
| C 0 8 L 23/10 | L C N | 7107-4 J | | |
| 53/02 | L L Y | 7142-4 J | | |

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 6 頁)

| | | | |
|-----------|-------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平3-328473 | (71) 出願人 | 000003126 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号 |
| (22) 出願日 | 平成 3 年 (1991) 12 月 12 日 | (72) 発明者 | 杉原 永一 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 末広 啓吾 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 木村 茂 大阪府高石市高砂 1 丁目 6 番地 三井東圧 化学株式会社内 |

(54) 【発明の名称】 透明性と柔軟性に優れたポリプロピレン樹脂組成物

(57) 【要約】

【構成】 シンジオタクチックポリプロピレン(A) 5~70wt%、芳香族ビニル化合物の重合体と水素添加された共役ジエン系重合体からなるブロック重合体(B) 95~30wt% からなることを特徴とするポリプロピレン樹脂組成物

【効果】 透明性と柔軟性及び耐衝撃性に優れた樹脂組成物が得られる

【特許請求の範囲】

【請求項1】 シンジオタクチックポリプロピレン (A) 5～70wt%、芳香族ビニル化合物の重合体と水素添加された共役ジエン系重合体からなるブロック重合体 (B) 95～30wt%からなることを特徴とするポリプロピレン樹脂組成物

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は透明性と柔軟性に優れたポリプロピレン樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、食品包装材料、医療器具等の分野における透明で柔軟な成形品を得る成形材料として種々のものが提案され実用化されてきた。

【0003】 その中でも、軟質塩化ビニルを用いた成形材料は、柔軟性、透明性に優れ、また安価である。しかし、軟質塩化ビニルは、通常多量の可塑剤を含んでいるため徐々に可塑剤が逸散して硬化し、ことにシート状成形物から作成した包装袋、チューブ等に於ては内容物に可塑剤が移行して衛生上問題を生じる恐れがある。また、成形物に残留する塩化ビニルモノマーを極度に減少させないと衛生上問題を生じる恐れがあった。

【0004】 この点に関して、可塑剤を含まず透明性、柔軟性等の諸物性を備えた成形用樹脂組成物としてスチレン-ブタジエンスチレンブロックポリマー、スチレン-イソブレン-ブタジエンコポリマー等のブロックポリマーを更に水添処理して得られる水素添加ブロックポリマーをベースとしてこれにアイソタクチックポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂、エチレンアクリエートを配合してなる混合樹脂が提案されている (例えば特開昭54-88950、特開昭58-215446、特開昭59-74158)。特にエチレン-プロピレンランダムポリマーを用いた組成物は、透明性に優れていることがこれらの特許で開示されている。

【0005】 一方、プロピレンは、剛性が高い為に組成物として柔軟性を高めるには、多量のゴムを加える必要があり、その結果ポリプロピレン本来の優れた耐薬品性が十分に発揮されない問題があった。また、ゴムが多いと表面がべとつきシート、フィルム、ペレット、袋、チューブ等に加工した場合に、ブロッキングし易く、適当なブロッキング防止剤や、粘着防止剤、滑剤を樹脂組成物に練り込む、成形品の表面にまぶす等の方法が必要であった。樹脂組成物で成形された容器の中に、食品、輸血用血液等を詰める場合、ブロッキング防止剤等の添加剤により内容物が汚染される恐れがあり好ましくなかった。

【0006】 一方最近では、塩素を多量に含む塩化ビニル樹脂を焼却した場合、塩素ガスが発生し、それが大気中に発散すると酸性雨等を引き起こし地球規模の環境破壊の原因になるのではないかと疑われており、焼却しても

有害ガスを発生しない塩化ビニルの代替品が求められている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 すなわち本発明は、耐薬品性に優れ、可塑剤等の浮き出し、移行が無く、焼却燃焼時に環境に悪影響を与える有害ガスの発生が無い、透明性と柔軟性に優れた樹脂組成物を提供する事にある。

【0008】

10 【課題を解決するための手段】 本発明者等は、前述の問題点を解決すべく鋭意研究を進めた結果、シンジオタクチックポリプロピレンに芳香族ビニル化合物モノマーと水素添加された共役ジエン化合物モノマーからなるブロック共重合ゴムを配合すると耐薬品性に優れ、燃焼時に有害なガスの発生が無く透明性と柔軟性に優れた樹脂組成物である事を見だし本発明に達した。すなわち本発明は、シンジオタクチックポリプロピレン (A) 5～70wt%、芳香族ビニル化合物の重合体と水素添加された共役ジエン系重合体からなるブロック重合体 (B) 95～30wt%からなることを特徴とするポリプロピレン樹脂組成物である。本発明の樹脂組成物では、シンジオタクチックポリプロピレンを5～70wt%好ましくは、30～70wt%を用いる。5wt%未満では、耐薬品性、耐熱性に劣る。シンジオタクチックポリプロピレンを用いることにより得られる樹脂組成物の透明性と柔軟性が従来のアイソタクチックポリプロピレンを使用したものに比べて優れる。また、従来のアイソタクチックエチレン-プロピレンブロック共重合体を使用した物は、エチレン-プロピレンランダム共重合体を用いた場合に比べ著しく透明性が低かったが、シンジオタクチックエチレン-プロピレンブロック共重合体を用いても十分透明性に優れる。また、シンジオタクチックポリプロピレンは、アイソタクチックポリプロピレンに比べ、剛性が低いので同等の柔軟性を得る為にポリプロピレンに加えるゴムの配合量が少なく済み、配合したゴムによる耐薬品性の低下が従来のアイソタクチックポリプロピレンを使用した物に比べて少なく、また価格的にも安価である。

40 【0009】 本発明で使用するシンジオタクチックポリプロピレンは、特開平2-41303等に開示されているカミスキー型触媒を用いる事により高純度のシンジオタクチックポリプロピレンを得ることができ、スラリー重合法、塊状重合法、気相重合法のいずれの重合方法でも多量に製造可能である。さらに、これ等の触媒を用いると従来のアイソタクチックポリプロピレンを重合する触媒では困難であった、低プロピレン含有量の α -オレフィンとの均一なランダム共重合体を容易に製造できるので、この低プロピレン含有量の α -オレフィンとの均一なランダム共重合体を用いるとプロピレン単独重合体を用いた場合よりも透明性、柔軟性が更に優れたポリプロ

3

ビレン樹脂組成物が得られる。

【0010】本発明の樹脂組成物の材料として用いるシンジオタクチックポリプロピレンのラセミペンタッド(*rrrr*)分率は、好ましくは60%以上、特に好ましくは85%以上であり、60%未満の物は、透明性には問題無いが耐熱性、成形性があまり優れない。本発明では、シンジオタクチックホモポリプロピレンの他、プロピレンとエチレン、ブテン等の他の α オレフィンとのランダム、または、ブロック共重合体であっても透明性に優れるが、特にエチレンを0.2~6wt%を含むランダム
10 プロピレン-エチレン共重合体が特に透明性に優れる。シンジオタクチックポリプロピレンのメルトインデックスは特に限定されないが、得られる樹脂組成物を使用する成形方法が射出成形法の場合2~100g/10min、押出成形法の場合0.1~4g/10minの物が好ましい。

【0011】本発明の樹脂組成物では、芳香族ビニル化合物の重合体と水素添加された共役ジエン系重合体からなるブロック共重合体を95~30wt%を用いる。95wt%を越えると耐熱性、耐薬品性、成形性が劣り、
20 30wt%未満では、得られる樹脂組成物の柔軟性が不十分である。

【0012】本発明の樹脂組成物では、芳香族ビニル化合物の重合体と水素添加された共役ジエン系重合体からなるブロック共重合体の水素添加物としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン等の芳香族モノマーよりなる重合体とブタジエン、イソブレン、クロロブレン等の共役ジエンモノマーよりなる重合体からなるジブロック、トリブロック共重合体を水素添加したゴムが挙げられる。特に、スチレン-ブタジエン
30 ジブロック共重合体の水素添加物(SEB)、スチレン-ブタジエン-スチレントリブロック共重合体の水素添加物(SEBS)、スチレン-イソブレンジブロック共重合体の水素添加物(SEP)、スチレン-イソブレン-スチレントリブロック共重合体の水素添加物(SEPS)が好ましい。

【0013】また、本発明では、芳香族モノマーが10~40wt%の芳香族ビニル化合物の重合体と水素添加された共役ジエン系重合体からなるブロック共重合体を水素添加したゴムを用いる事が好ましく、芳香族モノ
40 マーが10wt%未満のゴムを水素添加したものは、得られる樹脂組成物の傷つき性が優れず、40wt%を越える物は、柔軟性に劣る。

【0014】本発明の樹脂組成物は、透明性、耐薬品性、柔軟性を著しく低下させない範囲でシンジオタクチックポリプロピレン、芳香族ビニル化合物の重合体と水素添加された共役ジエン系重合体からなるブロック共重合体の水素添加物以外の樹脂、ゴムを添加しても良い。たとえば、エチレン-プロピレンゴム(EPDM)、エチ
50 レン-プロピレン-ジエンゴム(EPDM)、エチレン

4

-ブテンゴム(EBM)、プロピレン-ブテンゴム、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、エチレン-エチルアクリエート共重合体(EEA)、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)、ポリブテン等が挙げられる。本発明の樹脂組成物は、バッグ等に加工した際、内容物に著しく悪影響を及ぼさない範囲で、必要に応じて可塑剤、ブロッキング防止剤、滑剤、結晶核剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、耐放射線剤、染料、顔料等の各種添加剤を添加しても良い。

【0015】本発明の樹脂組成物を熔融混練するには、バンバリーミキサー、コーニーダー、押出機、熱ロール、カレンダーロール等の方法により熔融混練した後、続けてシート、チューブ、フィルム状に成形したり、予めペレットにした後、押出機等によりシート、チューブ、フィルムに加工出来る。また、本発明では、シンジオタクチックポリプロピレンを多量に加えても、優れた透明性と柔軟性を有するので、ポリプロピレンを多量に含む樹脂組成物では、射出成形等の方法によっても、シート、チューブ、袋等を成形可能であり生産性に優れる。

【0016】

【実施例】以下実施例により更に詳細に説明する。なお、樹脂組成物の柔軟性は、曲げ弾性率をASTM D-790法により測定し、-40℃におけるIz衝撃強さは、ASTM D-256法により測定(厚み6mm、切欠ノッチ)、透明性は、厚みが2mmの射出成形法により得たシートの全光線透過率とヘイズを測定し、メルトインデックスは、230℃、2.16kg/cm³の条件で測定した。

【0017】実施例1~3

触媒として、イソプロピル(シクロペンタジフェニル)ジルコニウムクロリド、助触媒として、メチルアルミニウムキサンを使用し、トルエン中にプロピレンガスを吹き込みシンジオタクチックホモポリプロピレンを重合した。メルトインデックスは、10g/10min、シンジオタクチックペンタッド分率は92%であった(SPP-1)。この樹脂60、50、30重量%に水素添加スチレン-ブタジエントリブロック共重合体(SEBS)として、クレイトンG-1652(シェル化学(株)製、メルトインデックス 1.9g/10min、スチレン含有量 29wt%)を40、50、70重量%、添加剤として樹脂100重量部に対してイルガノックス1010を0.1重量部、アイオノールを0.05重量部、ステアリン酸カルシウムを0.1重量部配合し、ヘンシェルミキサーにより十分に混合した後、2軸押出機により190℃の温度で熔融混練し押出しペレットを得た。得られたペレットを用い型締め圧100tの射出成形機により厚み2mm、縦横がそれぞれ180mm、80mmのシートを得、成形後20時間、50℃でアニーリ

5

ングした後、曲げ弾性率、全光線透過率、ヘイズを測定した。配合比と物性を表-1に示す。

【0018】比較例1

実施例1で用いたシンジオタクチックホモポリプロピレンにSEBSを配合せずに熔融混練しベレットを得、シートを成形した。実施例1と同様にして諸物性を測定したが、曲げ弾性率が高く、柔軟性に乏しかった。また、全光線透過率、ヘイズ、Izod衝撃強さも低く透明性に劣っていた。配合比と物性を表-1に示す。

【0019】実施例4、5

実施例1と同様な触媒、助触媒を使用しトルエン中にプロピレンとエチレンを98:2wtの混合比で吹き込みシンジオタクチックプロピレン-エチレンランダム共重合体を得た(エチレン含有量 2.2wt%、メルトインデックス 2.0g/10min、SPP-2)。このポリプロピレンエチレンランダム共重合体30、70wt%に水素添加スチレン-イソプレン-スチレントリブロック共重合体“セプトン2002”(クラレ(株)製、メルトインデックス 100g/10min、スチレン含有量 30wt%)を70、30wt%配合し、実施例1と同様に熔融混練し、シートを成形した。配合比と物性を表-2に示す。

【0020】実施例6

実施例1と同様な触媒を用いて、ヘキセン-1の存在下にプロピレンとヘキセン-1の共重合を行い、ヘキセン-1含有率7.2%、メルトインデックス10g/10minのシンジオタクチックプロピレン-ヘキセン-1ランダム共重合体を得た(SPP-3)。このランダム共重合体70wt%と実施例4で用いた水素添加スチレン-イソプレン-スチレントリブロック共重合体30wt%を配合し、実施例1と同様に熔融混練し、シートを成形した。物性結果を表-2に示す。

【0021】比較例2

通常のAA型三塩化チタンとジエチルアルキルアルミニ

6

ウムモノクロライドを触媒として得られたアイソタクチックプロピレン-エチレンランダム共重合体(エチレン含有量2.2wt%、メルトインデックス 1.5g/10min、IPP-1)を70wt%、実施例4と同様のSEPSを30wt%を使用した以外は、実施例4と同様に熔融混練し、シートを成形した。曲げ弾性率が実施例5と比べて高く、柔軟性に乏しくまた光線透過率、ヘイズ、Izod衝撃強さも劣っていた。配合比と物性を表-2に示す。

10 【0022】実施例7、8

実施例1と同様な触媒、助触媒を使用しトルエン中にホモ部を重合した後、プロピレンとエチレンの1/1wtの混合ガスを吹き込みシンジオタクチックプロピレン-エチレンブロック共重合体を得た(エチレン含有量 10.3wt%、メルトインデックス 15.0g/10min、SPP-4)。このブロックポリプロピレン60、50wt%に水素添加スチレン-イソプレンジブロック共重合体(SEP)“セプトン1001”(クラレ(株)製、メルトインデックス0.1g/10min、スチレン含有量 35wt%)を40、50wt%を配合し、実施例1と同様に熔融混練し、シートを成形した。本実施例で使用したのはプロピレン-エチレンブロック共重合体であったが透明性に優れたシートが得られた。配合比と物性を表-3に示す。

【0023】比較例3

比較例2と同様な触媒を用いて重合されたアイソタクチックエチレン-プロピレンブロック共重合体(エチレン含有量 10.5wt%、メルトインデックス20g/10min、IPP-2)を実施例6と同様にして熔融混練し、シートを成形した。ブロックポリプロピレンである為に透明性が低かった。また柔軟性、Izod衝撃強さも劣っていた。配合比と物性を表-3に示す。

【0024】

【表1】

表-1

| | 単位 | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 比較例1 |
|-----------|--------------------|------|------|------|------|
| SPP-1 | wt% | 60 | 50 | 30 | 100 |
| SEBS | wt% | 40 | 50 | 70 | 0 |
| メルトインデックス | g/10min | 5.1 | 4.4 | 3.1 | 10 |
| 曲げ弾性率 | Kg/cm ² | 4800 | 4100 | 2500 | 8000 |
| 全光線透過率 | % | 35.7 | 28.2 | 38.9 | 74.1 |
| Izod衝撃強さ | kg・cm/cm | 20 | 30 | NB* | 2.0 |
| ヘイズ | % | 11.3 | 18.6 | 20.6 | 37.5 |

NB*)66

【0025】

* * 【表2】

表-2

| | 単位 | 実施例4 | 実施例5 | 比較例2 | 実施例6 |
|-----------|------------------------|------|------|------|------|
| SPP-2 | wt% | 30 | 70 | 0 | |
| SPP-3 | wt% | | | | 70 |
| IPP-1 | wt% | | | 70 | |
| SBPS | wt% | 70 | 30 | 30 | 30 |
| メルトインデックス | g/10min | 28.4 | 5.3 | 5.3 | 20.0 |
| 曲げ弾性率 | Kg/cm ² | 2100 | 3800 | 5900 | 3000 |
| Izod衝撃強さ | Kg・cm ² /cm | 50 | 25 | 18 | 32 |
| 全光線透過率 | % | 38.0 | 34.0 | 69.3 | 36.2 |
| ヘイズ | % | 12.0 | 9.1 | 36.3 | 9.5 |

【0026】

【表3】

表-3

| | 単位 | 実施例7 | 実施例8 | 比較例3 |
|-----------|--------------------|------|------|------|
| SPP-4 | wt% | 40 | 50 | |
| IPP-2 | wt% | | | 50 |
| SES | wt% | 60 | 50 | 50 |
| メルトインデックス | g/10min | 0.7 | 1.2 | 1.4 |
| 曲げ弾性率 | Kg/cm ² | 2400 | 3000 | 6000 |
| Izod衝撃強さ | Kg・cm/cm | NB* | NB* | 45 |
| 全光線透過率 | % | 28.0 | 26.2 | 72.1 |
| ヘイズ | % | 20.0 | 17.0 | 21.1 |

NB*)66

【0027】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物は、従来のアイソタクチックポリプロピレンと、芳香族ビニル化合物と水素添加された共役ジエンからなるブロックブロック共重合体ゴムよりなる樹脂組成物に比べ同じゴム量でより優れた透明性と柔軟性を有す。また、ゴムの配合量が少なく

ても十分に優れた透明性と柔軟性を有すのでポリプロピレンが多く、耐薬品性に優れ、ブロッキング防止剤等を含まずともブロッキングが少ない材料を提供出来る。また、本発明の樹脂組成物は、塩化ビニル樹脂の様に燃焼時に塩素化合物等の有害ガスを発生する事が無いので環境破壊の恐れが低い。